Über die Einwirkung von Alkalimetallen auf aromatische Nitrile.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Robert Werner

aus Schmalkalden (H.-N.).

Halle (Saale)
Buchdruckerei Walter Kersten
1926

Referent: Professor Dr. Weitz.

Korreferent: Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Vorländer.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juli 1926.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Dem Andenken meiner lieben Mutter

und

meinem lieben Vater!

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Professor Dr. **Weitz** während der Zeit vom Sommer-Semester 1923 bis zum Sommer-Semester 1926 im Chemischen Institut der Universität Halle ausgeführt.

Herrn Professor Dr. **Weitz**, der mir stets mit seinem Rat hilfreich zur Seite stand, sage ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.

Theoretischer Teil.

Die Formulierung der Triphenylmethanfarbsalze hat im Laufe der Zeit verschiedene Wandlungen erfahren: man hat sie zeitweise — nach Rosenstiel[1]) — als Carboniumsalze analog dem Triphenylchlormethan oder dem Triphenylmethylperchlorat aufgefaßt, dann wiederum als Chinon-imonium-salze. Neuerdings neigt man dazu, dem Säurerest überhaupt keine bestimmte Stelle im Molekül mehr zuzuweisen und den basischen Charakter des Farbstoff-Kations auf das ganze organische Molekül zu verteilen. Es läßt sich dann erwarten, daß auch bei den den Farbsalzen zugrundeliegenden Radikalen die freie Affinität keinen festen Sitz hat, so daß man sie weder als volle Triphenylmethyle (entsprechend der Carboniumformel) noch als Ammoniumradikale auffassen kann.

Eine Reduktion der Triphenylmethan-Farbsalze zu den Radikalen ist bisher noch nicht ausgeführt worden, hingegen hat Wieland[2]) durch Zersetzung der betreffenden amidosubstituierten Triphenylmethyl-azo-benzole die amidierten Triphenylmethyle, die dem Parafuchsin und dem Malachitgrün entsprechen, dargestellt.

Zur Umwandlung in Triphenylmethyl behandelt man nach Gomberg das Triphenylchlormethan in benzolischer oder ätherischer Lösung bei Luftabschluß mit feinverteilten Metallen wie Zn, Cu, Hg, Ag.

Bei den Farbsalzen der Tri-amidoaryl-methan-Reihe lassen sich jene „wasserunähnlichen" Lösungsmittel nicht anwen-

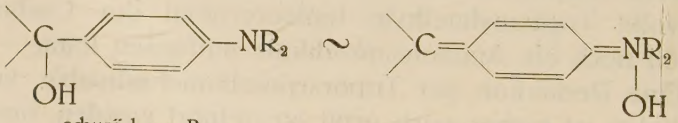
---

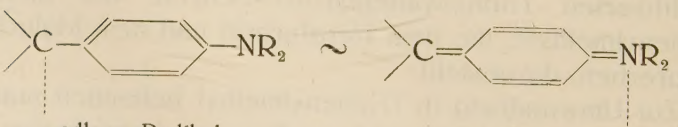
[1]) Bull. [2] 33,342 (1880); C. r. 116,194; 120, 192; 264; 331; 740 (1895).

[2]) Ber. 55,1822 (1922).

den, offenbar weil diese Farbsalze zu sehr echte „Salze" sind; als solche lösen sie sich nur in hydroxylhaltigen und ähnlichen Solventien mit hoher Dielektrizitätskonstante.

Es erschien also möglich, daß die Farbsalze beispielsweise in nitrobenzolischer Lösung durch Reduktion mit Quecksilber die freien Radikale liefern würden; doch zeigte es sich, daß sie so nicht angegriffen wurden, offensichtlich deshalb, weil das Ammoniumradikal, das sich nachträglich in Triamidoaryl-methyl hätte umlagern können, zu unedel ist. Dieser unedle Charakter der Farbradikale kann damit in Einklang gebracht werden, daß die Farbbasen relativ starke Basen sind, wenigstens wenn wir den von Weitz[3]) zusammen mit Th. König, v. Wistinghausen, Fr. Richter und Hempel vertretenen Standpunkt einnehmen, daß die Elektroaffinität oder „Edelkeit" der Radikale parallel geht mit der „Stärke" der ihnen entsprechenden Ammoniumbasen, wobei unter „Stärke" der Ammoniumbasen ihr größeres Hinneigen zu einer reinen Ammoniumhydroxydstruktur im Sinne folgenden, die beiden Extreme (Carbinol und Ammoniumhydroxyd) wiedergebenden Schemas zu verstehen ist:





d. h. es entspricht „edlen" Radikalen ein mehr carbonium-, „unedlen" ein mehr ammoniumartiger Typus ihrer Salze und Hydroxylverbindungen.

---

[3]) Ber. 57,161 f. sowie Th. König, Diss. Halle 1923; L. v. Wistinghausen, Diss. Halle 1924; Fr. Richter, Diss. Halle 1924; H. Hempel, Diss. Halle 1925.

Auch mit Hilfe stark elektropositiver Metalle, wie Aluminium oder Magnesium, gelang es nicht, z. B. dem Chlorid oder dem Jodid der Fuchsinbase das Halogen zu entziehen. Es blieb nur noch die Möglichkeit der Reduktion mit dem noch unedleren Natrium. Da sich nun, wie bereits gesagt wurde, die Farbsalze nur in „wasserähnlichen" Flüssigkeiten gut lösen, diese aber andererseits mit Natrium Wasserstoff liefern, der in statu nascendi die Farbsalze zu den entsprechenden „Methanen" reduzieren würde, galt es, ein gutes Lösungsmittel für die Farbsalze zu ermitteln, das von Natrium nicht angegriffen wird.

Auf der Suche nach einem solchen fanden wir, daß Benzonitril — ein Körper mit der hohen Dielektrizitätskonstanten 26,5, der deswegen bekanntlich auch für manche anorganische Salze ein gutes Lösungsmittel ist — Farbsalze hinreichend gut löst. Es stellte sich jedoch dann heraus, daß auch das Benzonitril mit Natrium reagiert. Diese Reaktion ist aber von der Einwirkung des Natriums etwa auf Alkohole oder Nitrobenzol, die auf eine Oxydation des Natriums hinausläuft, ganz verschieden.

Wurden nämlich Natriumstückchen in einem Reagensglas mit einigen cm^3 Benzonitril zusammengebracht, so zeigte sich bald, daß das Metall mit tiefroter Farbe in Lösung geht.

Diese merkwürdige Farberscheinung gab Anlaß, die Versuche, die Radikale der Farbsalze darzustellen, aufzugeben, und die Art der Einwirkung von Natrium auf Benzonitril zu studieren.

Die tiefrote Lösung des Natriums in Benzonitril ist sehr luftempfindlich; nach kurzem Schütteln des Reagensglases ist sie ganz entfärbt.

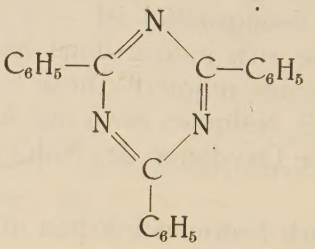
Nimmt man die Einwirkung in einer indifferenten Atmosphäre, z. B. trockenem Wasserstoff, vor, so läßt sich feststellen, daß die Zerstörung der roten Farbe auf eine Oxydation durch den Luftsauerstoff zurückzuführen ist.

Es handelt sich also bei dem roten Reaktionsprodukt von Natrium und Benzonitril um einen Körper, der sich wie ein sehr unedles Metall oder wie ein freies organisches Radikal verhält.

Bei Anwendung größerer Mengen Natrium bleibt die rote Natriumverbindung nicht ganz in Lösung, sondern es bilden sich braunrote Krusten, die das noch unveränderte Metall leicht vor dem weiteren Angriff durch das Nitril schützen.

In reinem Zustand kann man die Natriumverbindung isolieren, wenn man sie aus der Benzonitrillösung mit Petroläther unter Luftabschluß ausfällt; man erhält sie so als ein rotbraunes, außerordentlich oxydables Pulver. Aus ihrer Analyse geht hervor, daß sie Natrium und Benzonitril im molekularen Verhältnis 1 : 1 enthält.

Bereits vor sehr langer Zeit hat A. W. Hofmann[4]) gefunden, daß Natrium die Polymerisation des Benzonitrils zum symmetrischen Triphenyl-triazin



(I)

bewirkt. Eine dabei eintretende Rotfärbung hat er, da er mit offenen Gefäßen arbeitete, nicht bemerkt. Lottermoser[5]), der bei ähnlichen, noch zu besprechenden Forschungen eine oberflächliche Rotfärbung des Metalls beobachtete, hat darauf verzichtet, deren Natur festzustellen. Man begnügte sich damit, das Natrium oder überhaupt Alkalimetalle als gute Katalysatoren für die Polymerisation aromatischer Nitrile zu Triazinkörpern zu bezeichnen. Diese Behauptung ist, besonders auch in ihrer Verallgemeinerung, wie noch gezeigt werden wird, entschieden zu korrigieren.

Bei der Erörterung der Konstitution unserer Nitrilverbindung erschien es angebracht, von der formalen Aehnlichkeit zwischen Nitrilen und Ketonen,

---

[4]) Ber. 1,198.

[5]) J. pr. (II) 51,408.

$$R-C\equiv N \text{ und } R_2=C=O$$

auszugehen. Die Eigenschaft, Alkalimetall anzulagern, ist vor etwa 12 Jahren von Schlenk[6]) als eine Fähigkeit verschiedener ungesättigter organischer Verbindungen erkannt und an den Additionsprodukten der Ketone, den sogenannten Ketylen, besonders eingehend studiert worden. Schlenk gibt diesen Körpern die Strukturformel

$$R_2=\underset{|}{C}-O-Na,$$

d. h. er nimmt an, das Carbonylkohlenstoffatom werde durch den Eintritt des Natriums in das Ketonmolekül dreiwertig. Damit war die außerordentliche Reaktionsfähigkeit der Ketyle, die diese an die Seite der Tri-aryl-methyle stellt, befriedigend erklärt.

Ganz die gleichen Eigenschaften wie die Ketyle, z. B. große Sauerstoff- und Wasserempfindlichkeit, zeigt auch das Einwirkungsprodukt von Natrium und Benzonitril; und es kann entsprechend den Ketylen als

$$C_6H_5-\underset{|}{C}=N-Na$$

formuliert werden.

Vielleicht kann man aber auch die Metallketyle und die Nitrilmetalle auffassen als komplexe Alkalimetalle

Na (Keton) und Na (Nitril)

und sie so dem Natrium-ammonium und dem Pyridinnatrium $Na(Py)_2$ an die Seite stellen. Will man die Rolle, welche die Restaffinitäten bei dem Zustandekommen der Ketyle und Nitrilmetalle spielen, etwas näher kennzeichnen, so könnte man Formeln wie

$$R_2=\underset{\underset{Me}{\diagdown\diagup}}{C=O} \text{ und } R-\underset{\underset{Me}{\diagdown\diagup}}{C\equiv N} \qquad \text{(II)}$$

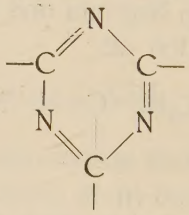
---

[6]) Ber. 44,1183; 46,2840; 47,473; 49,614.

aufstellen, mit denen zudem ausgedrückt ist, daß infolge der Auflockerung der mehrfachen Bindungen auch C und O bzw. C und N aktiviert worden sind. Sonach ist letzten Endes die Frage, in welchem Einzelbestandteil des Komplexes die Ursache der Reaktionsfähigkeit des Ganzen zu suchen ist, gegenstandslos.

An Hand der angegebenen Konstitutionsformel (II) kann man sich erklären, wie die Polymerisation von Benzonitril zum Triphenyl-triazin verläuft. Durch Anlagerung eines Natriumatoms wird eine der drei C-N-Bindungen „aufgespalten"; durch Fortnahme des Natriums mittels Sauerstoffs oder ähnlich wirkender Agentien hinterbleibt die Gruppe

die nun eine sehr starke Neigung besitzt, sich mit zwei weiteren, ebenso aufgeschlossenen Gruppen zum Triazinring



zu schließen, einem System, das dem Benzolring an Stabilität kaum nachsteht.

Wie Versuche bewiesen haben, kann man mit einer begrenzten Menge Natrium **nicht** eine unbegrenzte Menge Benzonitril zum Triphenyl-triazin polymerisieren, wie es der Fall sein müßte, wenn das Alkalimetall als echter Katalysator fungierte; vielmehr stellte sich heraus, daß einem Grammatom angewandten Natriums ein Drittel Grammolekül entstandenes Triphenyl-triazin entspricht. Diese Tatsache ist wichtig für die Analyse des Benzonitrilnatriums (s. w. u.).

Die Frage, ob es sich bei dem isolierten Benzonitrilnatrium tatsächlich um solches und nicht um ein polymeres, etwa um ein Trinatrium-triphenyl-triazin, handelt, wurde nicht auf dem

Wege einer Molekulargewichtsbestimmung gelöst, da sich dieser außergewöhnliche experimentelle Schwierigkeiten entgegenstellen würden. Hingegen wurde der Beweis für die einfache Molekulargröße des Benzonitrilnatriums auf andere Weise erbracht.

Die Möglichkeit, daß das Nitrilnatrium in Wirklichkeit eine Triazin-trinatrium-Verbindung (d. h. trimer) ist, kann als ausgeschlossen gelten, da sich zeigte, daß Natrium auf in Benzol oder Anisol gelöstes Triphenyl-triazin auch bei monatelangem Stehen unter Luftabschluß nicht einwirkt.

Einen Beweis, daß das Benzonitrilnatrium nicht trimer ist, liefert seine Reaktion mit Stickoxyd[7]).

Es ist bekannt, daß sich radikalartige Natriumverbindungen wie $Na(NH_3)_x$ [8]) und $Na(Py)_2$ [9]), sowie auch Metallketyle [10]) mit Stickoxyd unter Rückbildung von Ammoniak bzw. Pyridin bzw. Keton zu Natriumhyponitrit umsetzen. Bei der Aehnlichkeit der chemischen Eigenschaften von Benzonitril-Natrium, Pyridin-Natrium und Ketylen war daher zu erhoffen, daß auch ersteres bei der Einwirkung von Stickoxyd Natriumhyponitrit liefern würde. Diese Erwartung wurde in der Tat erfüllt. Es entstand Natriumhyponitrit, das nach dem Ausfällen aus seiner wäßrigen Lösung mit Alkohol und nach mehrmaligem Reinigen einen Krystallwassergehalt von 9,8 (wahrscheinlich 10) H_2O [11]) zeigte.

Bei der Herausnahme des Natriums aus dem Benzonitrilnatrium durch NO liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei der Einwirkung von O_2; d. h. es muß Bildung von Triphenyl-triazin stattfinden, das tatsächlich auch festgestellt wurde.

---

[7]) vergl. auch Weitz, Z. angew. Ch., S. 1111 (1925).

[8]) Joannis, C. r. 118,713 (1894); A. ch. [8] 7,96 (1906).

[9]) Weitz und Vollmer, Ber. 57,1015 (1924).

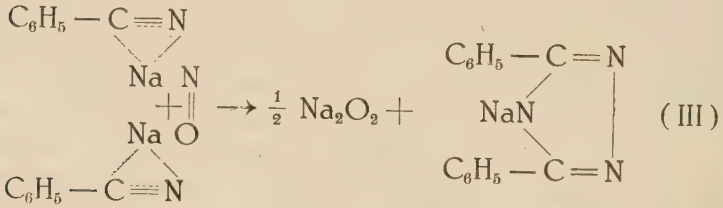
[10]) Weitz, Z. angew. Ch, S. 1111 (1925).
Vollmer, Diss. Halle 1926.

[11]) Weitz und Vollmer fanden (Ber. 57,1015 [1924] und Diss. Halle 1926) den Krystallwassergehalt des von ihnen aus $Na(Py)_2$ bzw. Ketylen + NO erhaltenen Natriumhyponitrits zu 9 (bis 10?) H_2O, also mit meiner Feststellung übereinstimmend. Die bisherige Literatur gibt, offenbar unzutreffend, 5 H_2O an.

Die Ausbeute an Natriumhyponitrit betrug bis zu 13% der auf das angewandte Natrium berechneten Menge.

Dafür hatte das Stickoxyd mit dem Benzonitrilnatrium noch in anderer Weise reagiert. Es hatte sich nämlich ein in Alkalien löslicher Körper gebildet, der in dem Reaktionsgemisch als Natriumsalz vorlag und aus seiner wäßrig-alkalischen Lösung durch Säure (schon durch Kohlendioxyd) ausgefällt wurde. Nach seiner Analyse und seinem Molekulargewicht besitzt er die Bruttoformel $C_{14}H_{11}N_3$; er erwies sich nach seinen Eigenschaften und denen seiner Acetylverbindung als identisch mit dem 2,5-Diphenyl-1,3,4-triazol (III, H statt Na), das Stollé[12]) bereits aus Di-benz-hydrazid durch Erhitzen mit Chlorzink-ammoniak erhalten hat.

Die Entstehung dieses Körpers aus Nitrilnatrium + NO kann man sich vielleicht folgendermaßen vorstellen:



Das Natriumsuperoxyd wurde nicht nachgewiesen; vermutlich hat es irgendwie oxydierend gewirkt. (Auch bei der Einwirkung von Luft auf das Benzonitrilnatrium ist das zu erwartende Na_2O_2 nicht gefaßt worden.)

Die Bildung des Triazols, d. h. eines Körpers, der nur 2 Moleküle Benzonitril enthält, ist nur dann verständlich, wenn das Nitrilnatrium nicht trimer ist, da der fertige Triazinring im allgemeinen sehr beständig ist und durch Stickoxyd sicher nicht gespalten würde. Andererseits kann das Nitrilnatrium auch nicht dimer sein, da sich sonst die Bildung des — trimeren — Triazins schwer erklären ließe.

Kohlendioxyd wirkt auf die Lösung bzw. Suspension des Nitrilnatriums in überschüssigem Benzonitril nicht ein. (Vgl.

[12]) J. pr. (II) 69,160 (1904).

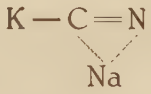
dazu aber weiter unten die Einwirkung von CO_2 auf die Lösung von Natrium in mit Aether oder Benzol verdünntem Benzonitril!)

Leichter noch als Natrium löst sich Kalium in Benzonitril zu einer roten Verbindung auf. Besonders gut reagiert die bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Kalium-Natrium-legierung. Die Versuche mit beiden wurden jedoch wegen ihrer gefahrvolleren Handhabung nicht weiter ausgebaut.

Da bei der Einwirkung von Natrium auf Benzonitril die Phenylgruppe des letzteren keine besondere Rolle zu spielen scheint, sondern im Wesentlichen wohl als tertiärer Kohlenwasserstoffrest ohne „bewegliche" Wasserstoffatome wirkt, erschien es von Interesse zu sehen, wie anorganische Cyanide, die ja überhaupt keinen Wasserstoff enthalten, mit Alkalimetall reagieren würden.

Tatsächlich addiert geschmolzenes Cyankalium Natriummetall zu einer blauen Verbindung, die beim Erstarren dann ihre Farbe in grün ändert, um bei weiterer Abkühlung wieder farblos zu werden.

Vielleicht liegt in der blauen Verbindung ein Additionsprodukt



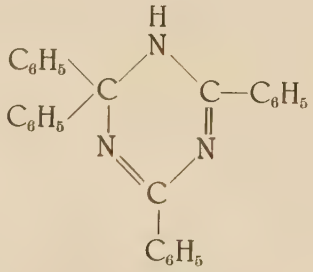
vor, das dem Nitrilnatrium ganz analog ist. Mit mehr Recht kann man aber wahrscheinlich die blaue Verbindung den blauen Additionsprodukten aus Alkali- und besonders Erdalkalihalogeniden und den betreffenden Metallen an die Seite stellen.

Zur Beantwortung der Frage, wie sich Natrium gegen aromatische Isonitrile verhält, wurde an Stelle des nur wenige Stunden beständigen Benzo-isonitrils das etwas haltbarere p-Tolu-isonitril zu einigen Versuchen verwandt. Das Isonitril färbte sich nach Zugabe von Natrium bei Luftabschluß innerhalb einiger Stunden schmutzigbraun; doch war diese Färbung gegen Luft und Wasser beständig. Das Einwirkungsprodukt

zeigte also keine besonders auffällige Reaktionsfähigkeit, d. h. keine Aehnlichkeit mit dem Benzonitrilnatrium.

In vielen Beziehungen anders als die Lösung von Natrium in unverdünntem Benzonitril verhält sich das Reaktionsgemisch von Natrium mit einer ätherischen oder benzolischen Lösung des Nitrils. Die Erscheinungen sind zunächst dieselben wie bei unverdünntem Nitril, d. h. es bildet sich eine sauerstoff- und wasserempfindliche braunrote Lösung und schließlich ein ebenso gefärbter Niederschlag; jedoch tritt nach einiger Zeit (10 bis 30 Minuten, je nach dem Verteilungsgrad des Natriums) eine stärkere Erwärmung ein, die durch Kühlung gemäßigt werden muß. Bei unverdünntem Nitril wurde diese Erwärmung nicht beobachtet.

Vor mehreren Jahrzehnten hat Lottermoser [13]) auch schon die Einwirkung von Natrium auf eine benzolische Lösung von Benzonitril — ohne Luftabschluß — untersucht und dabei neben dem Triphenyl-triazin noch 1,2-Dihydro-1,1,3,5-tetraphenyl-2,4,6-triazin



(IV)

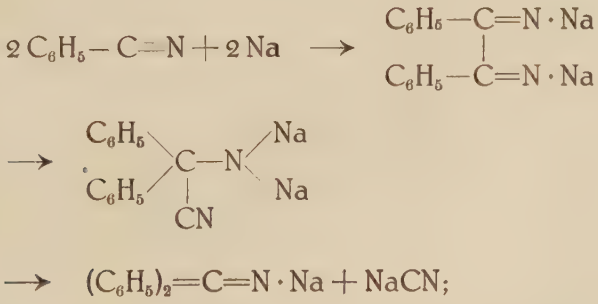
und Natriumcyanid erhalten. Das Auftreten der Dihydroverbindung wurde mit der Annahme erklärt, daß ein Natriumatom sich mit der Cyangruppe eines Nitrilmoleküls verbindet, daß ferner drei weitere Nitrilmoleküle einen Triazinring bilden, und daß die bei der NaCN-Bildung freigewordene Phenylgruppe sowie ein Atom Natrium sich „hydrierend" an ein C-Atom (des Ringes) bzw. an ein diesem benachbartes N-Atom anlagern. Durch Behandeln mit Alkohol oder Wasser

[13]) J. pr. (II) 54,132 ff.

wird das Natriumatom an dem Imid-Stickstoff sofort durch Wasserstoff ersetzt, wodurch der Triazinkörper (IV) entsteht.

Wir haben bei der Zersetzung des Reaktionsgemisches durch Luft und Wasser ebenfalls Cyannatrium und die beiden Triazine beobachtet, und zwar von der Dihydroverbindung (IV) etwa 6 mal soviel wie vom Triphenyltriazin. Da bei Anwendung von unverdünntem Nitril nichts von der Dihydroverbindung entstand, so muß also das Verdünnungsmittel die Reaktion wenigstens zum Teil in ganz andere Bahnen gelenkt haben.

Da andererseits bei der Einwirkung von Natrium auf unverdünntes Benzonitril auch kein Natriumcyanid entsteht, so kann man wohl annehmen, daß die Bildung des Dihydrotetraphenyl-triazins (IV) und die des Natriumcyanids in einem ursächlichen Zusammenhang stehen; die von Lottermoser in diesem Sinne gegebene Erklärung erscheint jedoch ziemlich unbefriedigend. Besser scheint uns folgende Auffassung zu sein:



d. h. 2 Moleküle Benzonitrilnatrium vereinigen sich pinakonartig zu der Natriumverbindung des Benzil-diimids; diese wird durch eine „Benzilsäure-Umlagerung" in die Natriumverbindung des Diphenyl-amido-essigsäure-nitrils umgewandelt, die dann — genau wie Oxy-nitrile in Keton + Blausäure — in Natriumcyanid und die Natriumverbindung des Benzophenon-imids übergeht. Letztere vereinigt sich dann mit 2 Molekülen Benzonitril zum Dihydro-tetraphenyl-triazinnatrium.

Daß im übrigen nicht das gesamte Natrium zu dieser Reaktion verbraucht wird, geht aus der Bildung von Triphenyltriazin hervor, die, wie bereits festgelegt wurde, das ursprüngliche Vorhandensein von Benzonitrilnatrium voraussetzt. In der Tat konnten durch Einleiten von Stickoxyd in das Reaktionsgemisch von Natrium mit ätherverdünntem Benzonitril sowohl Natriumhyponitrit als auch 2,5-Diphenyl,1,3,4-triazol (III, H statt Na) erhalten werden. Nach beendeter Stickoxydabsorption war die Reaktionsflüssigkeit hell gefärbt. Die rotbraune Farbe der Lösung (bzw. Suspension) vor dem Behandeln mit Stickoxyd wird also durch das in ihr vorhandene Benzonitrilnatrium verursacht.

Reaktionsprodukte, die darauf schließen lassen könnten, daß das Stickoxyd auch mit dem Natriumderivat des Dihydro-tetraphenyl-triazins reagiert hatte, wurden nicht beobachtet.

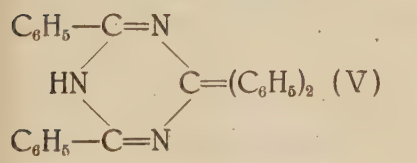
Grundsätzlich anders als das Stickoxyd verhält sich das Kohlendioxyd. Während es, wie schon betont wurde, auf in unverdünntem Benzonitril entstandenes Nitrilnatrium nicht einwirkt, wird es von dem bei Verdünnung mit Aether oder Benzol erhaltenen Reaktionsprodukt lebhaft absorbiert. Dabei ist auch am Ende der Absorption die ursprünglich rotbraune Farbe der Lösung nicht verschwunden, sofern das Kohlendioxyd völlig trocken und sauerstoffrei war; d. h. es scheint nicht das rote Benzonitrilnatrium zu sein, das mit dem Kohlendioxyd reagiert, sondern ein anderer Körper.

Schüttelt man nach beendeter Reaktion das Ganze mehrfach mit verdünnter Natronlauge durch, so erhält man eine Lösung, die durch Ansäuern mit Mineral- oder Essigsäure — nicht mit Kohlendioxyd — einen farblosen, amorphen, voluminösen, aus verdünntem Alkohol krystallisierten Körper ausscheidet. In Alkalihydroxyden und -carbonaten ist er löslich; er ist also eine Säure. Durch Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit alkoholischem Silbernitrat erhält man das schwerlösliche Silbersalz. Daraus wurde das Aequivalentgewicht der Säure zu 433 ermittelt. Analysen der aus methylalkoholischer Lösung erhaltenen Säure führen zu der Formel $C_{28}H_{21}O_2N_3 \cdot CH_3OH$. (Molekulargewicht von $C_{28}H_{21}O_2N_3 = 431$). Die Säure

zeichnet sich ferner durch die Tendenz aus, beim Erwärmen bzw. Kochen ihrer Lösungen in organischen Medien sowohl als auch in Natronlauge oder Barytwasser (d. h. ihres Natrium- oder Bariumsalzes) lebhaft Kohlendioxyd abzuspalten; dies berechtigt zu dem Schluß, daß es sich um eine N-Carbonsäure handelt. Beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser wurde auf rund 450 g der methylalkoholhaltigen Säure 1 Mol (44 g) Kohlendioxyd abgespalten, d. h. auf 1 Aequivalent der Säure 1 Mol CO_2.

Der bei dem Zerfall der Säure bzw. ihrer Salze zurückbleibende Körper (vom Smp. 181°) hat nach Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen die Zusammensetzung $C_{27}H_{21}N_3$; er ist also aus der oben beschriebenen Säure durch einfache CO_2-Abspaltung entstanden.

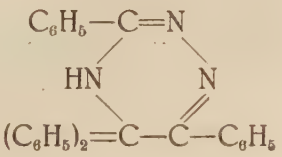
Der Stammkörper der N-Carbonsäure ist sonach kein polymeres Benzonitril $(C_7H_5N)^x$, sondern er hat die Zusammensetzung eines Dihydro-tetraphenyl-triazins, ist jedoch nicht identisch mit dem erwähnten Produkt (Smp. 187°) der gleichen Zusammensetzung (IV). Wie dieses und wie das Triphenyltriazin löst er sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit dichromatähnlicher Farbe. Beim Zusatz von Wasser zu der konzentriert schwefelsauren Lösung entstand — neben kleinen Mengen eines nur in harziger Form erhaltenen Produkts, das frei von Stickstoff war — dasselbe Diphenyl-triazol (III), das bereits bei der Einwirkung von Stickoxyd auf Benzonitrilnatrium erhalten worden ist. Dieses Triazol unterscheidet sich von dem Körper $C_{27}H_{21}N_3$, aus dem es entstanden ist, durch das Fehlen von 2 Phenylresten und einem C-Atom. Nimmt man an, daß es sich dabei um die Anordnung $(C_6H_5)_2=C<$ handelt, und daß das Triazol einfach durch Herausspaltung dieser Gruppe aus dem Molekül des Körpers $C_{27}H_{21}N_3$ entstanden ist, so erscheinen für diesen nur 2 Formeln möglich:



(V)

oder

(VI)



Der zweite Körper (VI) hat mehr Wahrscheinlichkeit für sich, da er die für das 1,3,4-Triazol charakteristische Gruppe $=N-N=$ bereits enthält, während im ersteren (V) diese beiden N-Atome durch die Gruppe $(C_6H_5)_2=C<$ getrennt sind und erst, was kaum zu erwarten ist, nach deren Herausnahme die direkte Bindung eingehen würden.

Ein solches Dihydro-tetraphenyl-as.-triazin kann sich aus 2 Molekülen Nitril + 1 Molekül Benzophenon-imid (evtl. in Gestalt der Natriumverbindung) natürlich ebensogut bilden wie das isomere symmetrische Triazin (IV).

Die Carbonsäure, durch deren Zerfall der Körper $C_{27}H_{21}N_3$ (Smp. 181°) entstanden ist, wäre dann als die zugehörige N-Carbonsäure (Carbaminsäure) aufzufassen.

Nachdem das Verhalten des Natriums gegen Benzonitril näher untersucht war, erschien es von Interesse, zu sehen, wie dieses Metall mit anderen aromatischen Nitrilen reagiert.

Beim Behandeln von reinem o-Tolunitril mit Natrium überzieht sich letzteres nach wenigen Stunden mit einer blaustichig grünen, dünnen Haut, die sich in dem Nitril nicht löst. Wird ätherverdünntes o-Tolunitril angewandt, so ist dieselbe Erscheinung zu beobachten; nach mehreren Tagen war die — unter Luftabschluß befindliche — Flüssigkeit braunrot gefärbt, ohne daß jedoch ein sichtbarer Verbrauch des Natriums eingetreten war. Bei Luftzutritt färbt sich die Flüssigkeit schmutzigbraun, ohne sich weiter aufzuhellen.

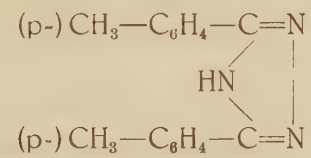
In auffallendem Gegensatz zur Orthoverbindung steht das p-Tolunitril.

Wegen seines bei gewöhnlicher Temperatur festen Aggregatzustandes konnte hier — wenn nicht über Zimmertemperatur hinausgegangen werden sollte — nur mit **Lösungen** des Nitrils gearbeitet werden.

Nach dem Eintragen von Natrium in ätherische p-Tolunitrillösung macht sich innerhalb weniger Minuten eine ganz

beträchtliche Wärmeentwicklung geltend, die sich selbst bei Anwendung großer Aethermengen durch heftiges Sieden des Aethers zu erkennen gibt. Durch Kühlen des Reaktionsgefäßes mit einer Kältemischung gelingt es, die Reaktion zu mäßigen. Das braunrote Reaktionsprodukt, das z. T. in Lösung bleibt, z. T. fest ausgeschieden wird, zeigt lebhaften Sauerstoffverbrauch und enthält nach der Oxydation große Mengen Natriumcyanid; jedoch ließ sich, wie nachdrücklich betont werden muß, keine Spur eines Triazinderivates nachweisen. Die vielerorts anzutreffende Angabe, Natrium bzw. Alkalimetalle polymerisieren schlechthin alle aromatischen Nitrile zu Triazinkörpern, ist also nicht allgemein richtig und muß von Fall zu Fall geprüft werden.

Die Einwirkung von Stickoxyd gestaltet sich analog wie beim Benzonitrilnatrium; sie führt zu Natriumhyponitrit und dem 2,5-Di-p-tolyl-1,3,4-triazol



das auf anderem Wege schon früher dargestellt worden ist[14]).

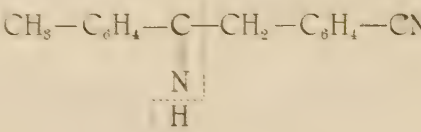
Die Lösung bzw. Suspension des p-Tolunitrilnatriums nimmt Kohlendioxyd auf, wenn auch etwas weniger heftig als die Benzonitrilverbindung. Das fast entfärbte Reaktionsgemisch gibt mit Wasser bzw. Natronlauge eine zuerst klare Lösung eines Natriumsalzes, die jedoch nach wenigen Minuten anfängt, sich zu trüben und allmählich einen gelben, leicht krystallisierbaren, in Alkali nunmehr unlöslichen Körper abscheidet. Säuert man die — noch unzersetzte — alkalische Lösung an, so fällt ein amorpher Körper, der bei sofortiger Zugabe von Alkali z. T. wieder in Lösung geht; vollständig löst er sich in überschüssiger Salzsäure. Diese saure Lösung

[14]) Pinner, A. 298,12 (1897).

scheidet bei längerem Stehen, schneller beim Kochen, eine farblose, krystallisierbare Substanz ab.

Das gelbe Produkt hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_2$ eines dimeren Tolunitrils und ist identisch mit einem Körper $C_{15}H_{14}N_2$, den Lottermoser[35]) bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von p-Toluidin und Benzonitril erhalten hat.

Der farblose Körper entsteht aus dem gelben nicht nur in salzsaurer Lösung, sondern auch beim Kochen in wäßrigem Alkohol oder mit Wasser (wobei Ammoniak gebildet wird), nicht jedoch in nur-alkoholischer Lösung; er hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{13}ON$ und ist aufzufassen als p-Methyl-p'-cyan-desoxybenzoin. Der Körper $C_{16}H_{14}N_2$, der statt eines O-Atoms den Rest NH enthält, muß dann das Imid dieses Ketons sein:



Die Entstehung des Imids aus zwei Molekülen p-Tolunitril ist, wie in der Formel ausgedrückt, durch eine einfache Kondensation zweier Nitrilmoleküle zu erklären. Ein analoges Zusammentreten von 2 Molekülen Nitril zum Imid eines β-Ketonsäurenitrils unter dem Einfluß von Alkalimetall, z. B.

ist in der aliphatischen Reihe lange bekannt. Im p-Tolunitril besitzt demnach die p-ständige CH_3-Gruppe eine ähnliche Reaktionsfähigkeit (Beweglichkeit) wie in den aliphatischen Nitrilen das dem CN-Rest unmittelbar benachbarte CH_2 oder CH_3.

[35]) J. pr. (II) 54.125.

Auf jeden Fall ist **diese** Reaktion des p-Tolunitrils, bei der wahrscheinlich primär die Natriumverbindung einer chinoiden Imidform des Nitrils,

entsteht, wo also das Natrium sich nicht addiert, sondern ein H-Atom substituiert, von ganz anderer Art als die Reaktion zwischen Natrium und Benzonitril. Andererseits zeigt die Bildung der rotbraunen oxydablen Lösung und des Di-p-tolyl-triazols, daß das p-Tolunitril auch analog dem Benzonitril ein Natrium-**Additions**produkt liefert.

Experimenteller Teil.

I. Versuche zur Reduktion von Fuchsin.

A. Einwirkung von Quecksilber auf Fuchsin (Chlorid) in Nitrobenzollösung.

In 75 cm^3 siedendes Nitrobenzol werden 5 g (salzsaures) Fuchsin eingetragen; darauf wird einige Augenblicke weiter erhitzt und dann heiß filtriert. Die so erhaltene heißgesättigte Lösung wird mit 20 g reinem Quecksilber in einen Kolben gebracht, und der Kolben unter Wasserstoffdruck gesetzt. Unter Erhitzen bis nahe an den Siedepunkt der nitrobenzolischen Lösung wird der Kolben etwa 20 Minuten geschüttelt. Eine Farbveränderung der tiefroten Lösung tritt nicht ein. Die Lösung wird vom Quecksilber abgegossen und mit 50 cm^3 Wasser am Rückflußkühler ausgekocht. In den wäßrigen Auszug wird nach dem Abkühlen und Ansäuern mit wenigen Tropfen Salzsäure Schwefelwasserstoff eingeleitet. Da hierbei ein Niederschlag (von HgS) **nicht** entsteht, enthielt die Lösung kein $HgCl_2$.

B. Einwirkung von Quecksilber auf das Jodid der Fuchsinbase in Nitrobenzollösung.

5 g Fuchsin (Chlorid) werden in 250 cm^3 siedendem Wasser gelöst; die Lösung wird filtriert und mit 3 g KJ versetzt. Beim

Abkühlen fallen etwa 5 g des Jodids der Fuchsinbase, das abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen wird.

Die Versuchsbedingungen für die Reduktion des Jodids sind dieselben wie bei Anwendung des Chlorids. (S. unter A.) Beim Auskochen der vom Quecksilber dekantierten Lösung mit Wasser wird letzterem etwas KJ zugefügt. Der erkaltete, mit HCl angesäuerte Auszug gibt nach halbstündigem Einleiten von H_2S nur eine schwache Trübung von Schwefel. Die Lösung enthält also kein HgJ_2 (bzw. K_2HgJ_4).

C. Einwirkung von Magnesium auf das Jodid der Fuchsinbase.

In dem bei A und B benutzten Kolben werden 5 g Magnesiumspäne mit einer kaltgesättigten Lösung des Fuchsinjodids in 75 cm^3 Nitrobenzol übergossen, und 0,5 g Jod zur Aktivierung des Magnesiums hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird im Wasserstoffstrom eine Stunde lang bis nahe an den Siedepunkt erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Wasserstoff durch Sauerstoff verdrängt, der aber keine Farbänderung hervorruft.

D. Einwirkung von flüssigem Aluminiumamalgam auf das Jodid der Fuchsinbase.

Zur Darstellung des flüssigen Aluminiumamalgams werden 300 g Quecksilber im CO_2-Strom in einem hessischen Tiegel zum Sieden erhitzt. Dann werden 3 g Aluminiumspäne hinzugefügt; diese lösen sich bei zweistündigem Rühren fast restlos. Das Amalgam läßt man im CO_2-Strom erkalten.

100 cm^3 der kaltgesättigten Lösung des Fuchsinjodids in Nitrobenzol werden im Wasserstoffstrom mit 100 g des Amalgams geschüttelt, zuletzt unter Erhitzen bis zum Sieden des Nitrobenzols. Eine Farbänderung tritt nicht ein; auch absorbiert die Lösung nach dem Erkalten keinen Sauerstoff, und im wäßrigen Auszug ist Al nicht nachweisbar.

II. Benzonitril-Natrium.

A. Darstellung von Benzonitril.

Um die für die folgenden Versuche notwendigen größeren Mengen von Benzonitril schnell und bequem darzustellen, be-

darf die von Sandmeyer[16]) beschriebene Methode nachstehender Modifizierung, die darauf abzielt, die Anwendung allzu großer Flüssigkeitsmengen zu vermeiden.

In einem 10 Liter fassenden Rundkolben aus Jenaer Glas werden 1000 g $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ mit 3 l heißem Wasser übergossen; ein dabei ungelöst bleibender Rest schadet bei den weiteren Operationen nicht. Der Kolben wird auf ein Wasserbad gesetzt, und die Temperatur auf etwa 60 bis 70° gehalten. Dazu gibt man innerhalb einer Viertelstunde in Portionen von 50 bis 100 g 1 kg bis zur Erbsengröße zerkleinertes Cyankalium, wobei nach Zugabe einer jeden Portion der Kolben kräftig umzuschütteln ist.

Die Benzoldiazonium-chlorid-Lösung wird bereitet, indem man in einem 6-l-Kolben 380 cm^3 Anilin und 1500 g zerstoßenes Eis mit 800 cm^3 konzentrierter Salzsäure versetzt; auf diese Weise bleibt die Temperatur unter + 5°. Zu der Anilinlösung gibt man unter ständigem Schütteln und Kühlen des Kolbens innerhalb einer Viertelstunde eine Lösung von 300 g Natriumnitrit in 600 cm^3 Wasser.

Diese Diazoniumlösung gießt man im Laufe von 10 Minuten in das Kaliumcuprocyanid, wobei der Kolben öfters stark geschüttelt werden muß.

Nach beendeter Umsetzung wird das entstandene Nitril sogleich aus dem Reaktionskolben durch Einleiten von Wasserdampf herausdestilliert. Die weitere Reinigung geschieht, wie loc. cit. beschrieben.

Die Ausbeute an doppelt destilliertem Benzonitril beträgt 240 g; durch die Anwendung höherer Konzentrationen wird die Ausbeute an Nitril also nicht beeinträchtigt.

B. Vorversuch.

In ein Reagensglas bringt man 5 cm^3 frisch destilliertes Benzonitril von Zimmertemperatur und ein ∼ 0,1 g schweres Stückchen Natrium. Das auf dem Nitril schwimmende Metall bedeckt sich nach kurzer Zeit mit einem tiefroten Ueberzug, und es sinken von ihm tiefrote Schlieren ab. Bei leichtem

[16]) Ber. 17,2653.

Bewegen des Reagensglases teilt sich diese Farbe dem ganzen Nitril mit; bei stärkerem Schütteln verschwindet sie völlig. In der Flüssigkeit bleiben geringe Mengen eines festen Körpers suspendiert.

Der für die folgenden Versuche zum Luftabschluß verwandte Wasserstoff wird einem Kipp'schen Apparat entnommen; er durchstreicht eine mit alkalischer Permanganatlösung beschickte Waschflasche, läuft durch ein mit Kupferspiralen gefülltes, auf Hellrotglut erhitztes Quarzrohr und passiert dann eine Waschflasche mit konz. H_2SO_4 sowie schließlich ein Rohr mit Phosphorpentoxyd.

Die evtl. angewandten Lösungsmittel, Aether und Benzol, sind über Natrium getrocknet.

Alle Stopfen- und Schlauchverbindungen müssen absolut dicht schließen.

C. Sauerstoffabsorption der roten „Lösung" von Natrium in Benzonitril.

In den Kolben A (Fig. 1) bringt man ~ 150 cm³ Benzonitril und 2 g Natrium in feinen Schnitzeln oder in Pulver-[17]) oder Drahtform und füllt ihn mit Wasserstoff. Nachdem sich das

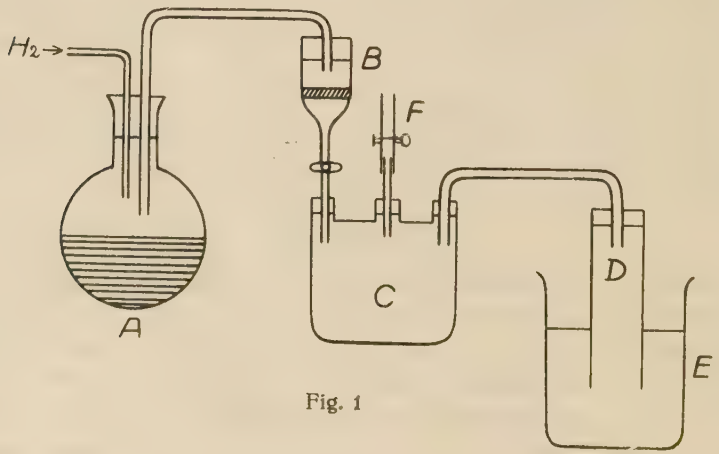


Fig. 1

[17]) Ber. 35,3516, Anm. 3.

Nitril kräftig rot gefärbt hat, drückt man es durch den Filtriervorstoß B in die Woulff'sche Flasche C von etwa 350 cm^3 Inhalt. Diese steht mit einem Zylinder D in Verbindung, der in das mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Becherglas E eintaucht. Nach dem Schließen des Vorstoßhahnes und nach kurzem Oeffnen des Quetschhahnes F, wodurch die Schwefelsäure in D und E kommuniziert, wird C geschüttelt. Sofort steigt die Schwefelsäure in D um einen Betrag, der $\sim$ $^1/_5$ des Luftraumes von C ausmacht. Es ist also, da Nitrilnatrium im Ueberschuß vorhanden ist, aller Sauerstoff in dem vorhandenen Luftvolumen absorbiert worden.

Durch Oeffnen des Quetschhahnes F ist die gänzliche Entfärbung der roten Lösung schnell zu erreichen; in dem Nitril bleibt ein Körper suspendiert, der nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt 232° zeigt und mit Triphenyl-triazin identisch ist.

D. Isolierung des Benzonitrilnatriums.

Das Prinzip der Isolierung bildet die Tatsache, daß das Benzonitrilnatrium aus seiner Lösung in überschüssigem Benzonitril, die man zweckmäßig nach stattgefundener Addition des Natriums noch mit Benzol verdünnt, durch Petroläther fällbar ist.

Zur Ausführung dient der in Fig. 2 dargestellte Apparat.

In dem mit zwei seitlichen Ansätzen versehenen Rundkolben A, der den Tropftrichter B trägt, wird die Lösung des Benzonitrilnatriums hergestellt. Im Kolben F wird Petroläther im Wasserstoffstrom ausgekocht. Die durch natriumtrockenes Benzol (aus B) verdünnte Lösung des Benzonitrilnatriums wird durch die mit Glaswolle gefüllte Kugel G nach C überfiltriert. Ein Teil des Petroläthers wird dann ebenfalls nach C gedrückt, wodurch das Benzolnitrilnatrium gefällt wird. Es gelangt durch Oeffnen des Hahnes H[18]) auf die Nutsche D und kann hier durch weiteren Petroläther ausgewaschen und im Wasserstoffstrom getrocknet werden. — Zwischen den in der Figur mit „Vac." bezeichneten Rohrenden und der Saugpumpe be-

[18]) der eine 5 mm weite Bohrung besitzt,

findet sich noch ein Glashahn und eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche.

Das so dargestellte Benzonitrilnatrium zeigt sich, an die Luft gebracht, äußerst oxydabel; bisweilen beginnt es zu

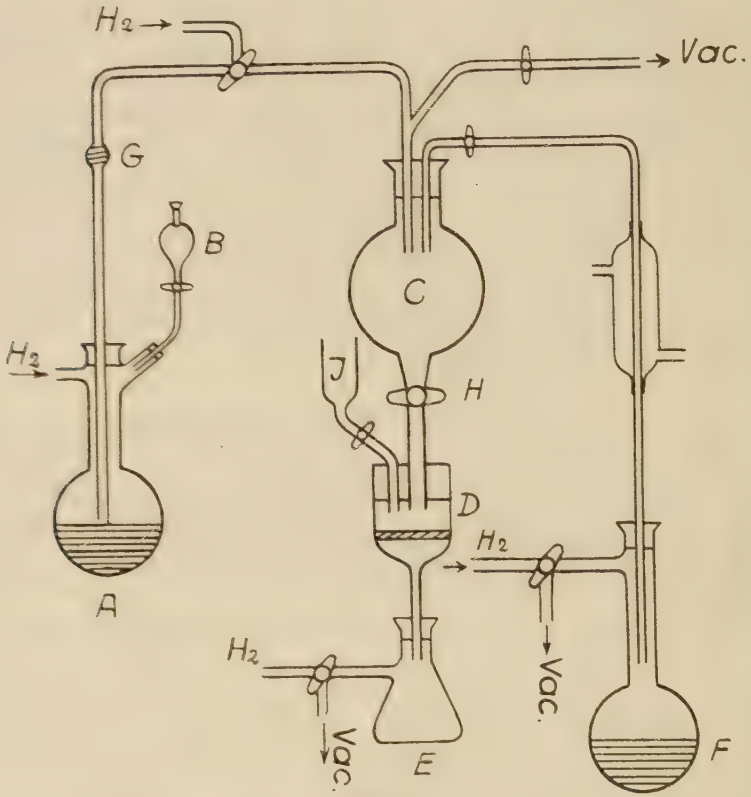


Fig. 2

glimmen und zu verkohlen. Zur Analyse wurde es daher nicht der Luft ausgesetzt, sondern von der Nutsche durch Benzol (aus dem Vorstoß J) heruntergelöst. Dabei wird die Saugflasche E beseitigt und die benzolische Lösung in ein unter D gestelltes Becherglas gedrückt, wo sie sich alsbald entfärbt. Sie wird nun mit Aether in einen Scheidetrichter gespült und darin mit sehr verdünnter Schwefelsäure ausgezogen; in diesem Auszug wird das Natrium als Na_2SO_4 bestimmt, während

man durch Eindampfen der ätherisch-benzolischen Lösung in einem vorher gewogenen Rundkolben (evtl. zuletzt mittels Vakuums) das Gewicht des Triphenyl-triazins findet. Letzteres wird an seinem Schmelzpunkt als solches erkannt.

0,1871 g Na_2SO_4, d. i. 0,0606 g Na entspr. 0,2845 g Triazin,
0,2696 g Na_2SO_4, d. i. 0,0873 g Na entspr. 0,4209 g Triazin.
d. h. es entsprechen 23 g (d. i. 1 Grammatom) Na 107,7 bzw. 110,0 g Benzonitril (ber. 103 g).

Daraus geht unter Berücksichtigung der Tatsache, daß eine größere Präzision kaum erreicht werden kann, hervor, daß der analysierte Körper die relative Zusammensetzung $Na \cdot C_6H_5CN$ besitzt.

E. Einwirkung von Stickoxyd auf Benzonitrilnatrium.

1. Isolierung von Hyponitrit.

In einem 200 cm³ fassenden Rundkolben, der mit Gas-zu- und -ableitungsrohr versehen war, wurden in Wasserstoffatmosphäre 22 g Benzonitril mit 0.3 g fein geschnittenem Natrium 24 Stunden stehen gelassen. Durch einen vor dem Gaszuleitungsrohr angebrachten Dreiweghahn wurde durch NaOH gewaschenes und mittels H_2SO_4 und P_2O_5 getrocknetes Stickoxyd unter Verdrängung des Wasserstoffs zugeleitet. Es fand, besonders beim Schütteln des Kolbens, lebhafte Absorption statt. Bei Nachlassen der Absorption, die anscheinend durch nebenher entstehendes N_2O verursacht ist, erwies es sich als günstig, das Gas einige Augenblicke aus dem Ableitungsrohr entweichen zu lassen. Nach einer halben Stunde wurde das Stickoxyd wieder durch Wasserstoff verdrängt und der Kolben geöffnet. Aus der gelben Reaktionsmasse konnten noch 0,2 g unverändertes Natrium entfernt werden. Die Masse wurde mit 20 cm³ absoluten Alkohols versetzt und gut durchgemischt, auf die Nutsche gebracht, zweimal mit absolutem Alkohol ausgewaschen und scharf abgesaugt, der trockene Rückstand dann mit wenigen cm³ Wasser zu einem Brei angerührt und abgesaugt. Auf der Nutsche blieb Triphenyltriazin, aus Toluol umkrystallisiert Smp. 232°. Aus dem wäßrigen Filtrat fiel durch $AgNO_3$ Silberhyponitrit, und zwar etwa

0,1 g. Daraus berechnet sich die Ausbeute an $Na_2N_2O_2$, bezogen auf das in Reaktion getretene (0,1 g) Natrium, zu ∼ 15%. Aehnliche Ausbeuten von 8 bis 15% wurden bei analogen Versuchen erhalten. 0,0906 g des abgesaugten, mit Wasser, dann mit wenig Alkohol und Aether gewaschenen und im Exsikkator getrockneten Silbersalzes gaben 0,0942 g AgCl, entsprechend 0,0709 g Ag.

Gef. 78,3% Ag; ber. für $Ag_2N_2O_2$: 78,2% Ag.

Wurde die wäßrige Lösung des Natriumhyponitrits mit dem vierfachen Volumen Alkohol versetzt, so schied sich das Salz, besonders beim Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstab, in farblosen, undeutlichen Krystallen ab.

0,0506 g des lufttrockenen Salzes gaben nach Fällung mit $AgNO_3$ und Verglühen des Ag-Niederschlages 0,0386 g Ag-Metall. Daraus würde sich der Wassergehalt des Natriumhyponitrits zu 9,8, d. h. 10 Molekülen berechnen.

2. Isolierung von 2,5-Diphenyl-1,3,4-triazol.

40 g Benzonitril werden mit 1 g Natriumpulver 24 Stunden unter Wasserstoff stehen gelassen und dann der NO-Einwirkung ausgesetzt. Das Reaktionsprodukt wird im Scheidetrichter mit 200 cm^3 Aether und 100 cm^3 Wasser geschüttelt, die stark alkalisch reagierende wäßrige Schicht filtriert und mit Essigsäure versetzt; hierbei fällt ein dicker gelblicher Niederschlag, der abgesaugt und in Alkohol gelöst wird. Bei vorsichtigem Wasserzusatz scheidet er sich in farblosen Krystallen aus. Ausbeute ∼ 2 g. Nach mehrtägigem Stehen im H_2SO_4-Vakuumexsikkator zeigt der Körper den Smp. 188°.

0,1881 g Subst. gaben 0,5223 g CO_2; 0,0841 g H_2O.
0,1651 g Subst. gaben 25,9 cm^3 N_2 v. 12°, 754 mm.

Gef.	Ber. für $C_{14}H_{11}N_3$:
C 75,8	76,0
H 5,0	5,0
N 18,6	19,0

Die Substanz löst sich in viel heißem Wasser, in Alkoholen sowie in Alkalilauge (nicht in Alkalicarbonat) und kann aus ihrer Lösung in Laugen durch alle Säuren, auch durch CO_2, gefällt werden. Sie zeigt alle Eigenschaften des 2,5-Diphenyl-1,3,4-triazols[19]).

Durch 3stündiges Erhitzen von 2 g des Körpers mit 30 cm^3 frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und 5 g wasserfreiem Natriumacetat und darauffolgendes Eingießen in Wasser erhält man ein Acetylierungsprodukt, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 105° des 1-Acetyl-2,5-diphenyl-1,3,4,-triazols zeigt.

F. Einwirkung von Natrium auf die Lösung von Triphenyl-triazin in Benzol oder Anisol.

Gesättigte benzolische bzw. Anisol-Lösung von Triphenyl-triazin wurden in Reagensgläsern mit je 0,2 g fein zerschnittenem Natrium eingeschmolzen. Auch nach mehrere Monate langem Stehen war keine Veränderung zu beobachten.

Beim Kochen gesättigter Lösungen des Triphenyl-triazins in Benzol oder Anisol mit Natrium tritt gleichfalls keine Reaktion ein.

G. Feststellung des Gewichtes des durch eine bestimmte Menge Natrium gebildeten Triphenyl-triazins.

300 g Benzonitril werden mit 20 g Natriumdraht (von 0,5 mm Durchmesser) 5 Tage lang unter öfterem Schütteln stehen gelassen. Nach dieser Zeit ist das Natrium völlig aufgebraucht. Das teilweise feste braunrote Reaktionsprodukt wird mit Aether in einen 2 l fassenden Scheidetrichter gespült und mit 1 l Wasser geschüttelt. Dabei verschwindet die braunrote Farbe, es entwickelt sich Wasserstoff, und es scheiden sich große Mengen Triphenyl-triazin ab. Man saugt das Gemisch ab, wäscht den Rückstand einige Male mit Wasser, dann mit etwas Alkohol, Aether und Petroläther aus und trocknet ihn an der Luft. Er wiegt 85 g.

---

[19]) J. pr. (II) 69,160; 73,290 A. 298,97. Ber. 42,4203. C. 1913(2a) 867; 1917(1a),507.

Wenn die Reaktion so verläuft, daß 1 Grammatom Natrium 1 Mol Nitril polymerisiert, so müßten 23 g Natrium 103 g Triphenyl-triazin geben; die erhaltene Ausbeute beträgt, wenn man sie auf 23 g Natrium umrechnet, 98 g Triphenyltriazin. Also geht wirklich die Polymerisation des Benzonitrils durch Natrium nach der genannten Gesetzmäßigkeit vor sich.

H. Verhalten von Kalium und flüssiger Kalium-Natriumlegierung gegen Benzonitril.

Etwa 0,1 g zerschnittenes Kalium wurde in ein Reagensglas mit 5 cm^3 Benzonitril gebracht. Das Nitril färbte sich schnell tief rot.

Flüssige Kalium-Natriumlegierung reagiert momentan mit Benzonitril unter Rotfärbung des letzteren.

J. Einwirkung von Natrium auf Benzonitril in Aether- oder Benzollösung.

40 g Benzonitril, 2 g Natriumpulver und 100 cm^3 Aether wurden in einem 500 cm^3 fassenden Rundkolben unter Wasserstoffdruck gesetzt. Der Kolbeninhalt erwärmte sich nach etwa 10 Minuten so stark, daß man kühlen mußte, und nahm eine rotbraune Farbe an; nach einiger Zeit zeigten sich feste, ebenso gefärbte Ausscheidungen. Nach einem Tag wurde unter Luftzutritt geschüttelt, wobei die Farbe in hellgelb umschlug. Darauf brachte man das Gemisch in einen Scheidetrichter, gab Wasser und evtl. noch etwas Aether zu, schüttelte kräftig um und trennte die wäßrige von der ätherischen Schicht. Der wäßrige Auszug enthielt Cyannatrium; in der ätherischen Schicht war organische Substanz suspendiert, die abgesaugt, mit etwas Alkohol und Aether gewaschen und an der Luft getrocknet wurde. Gewicht $\sim$ 8 g. Die Masse wurde mit 300 cm^3 heißem Alkohol fünf mal ausgezogen; aus den drei ersten Auszügen krystallisierten $\sim$ 6 g eines Körpers vom Smp. 189°, der mit dem von Lottermoser[20]) beschriebenen 1,2 Dihydro-1,1,3,5-tetraphenyl-2,4,6-triazin iden-

[20]) J. pr. (II) 54,132 ff.

tisch ist. Das aus dem 4. und 5. Auszug Ausfallende wurde mit dem ungelösten Rückstand zusammen aus Benzol umkrystallisiert und zeigte dann den Smp. 231° des Triphenyl-triazins. Menge ~ 1,2 g.

Bei Anwendung von Benzol als Lösungsmittel waren die Erscheinungen und Reaktionsprodukte die gleichen wie mit Aether.

K. Einwirkung von Stickoxyd auf das Reaktionsprodukt aus Natrium und ätherverdünntem Benzonitril.

40 g Benzonitril und 100 cm³ Aether wurden unter Wasserstoff 3 Tage lang mit 2 g Natriumpulver stehen gelassen und dann unter Kühlen der Einwirkung von Stickoxyd ausgesetzt; das Gas wurde lebhaft absorbiert, und der Kolbeninhalt färbte sich gelb. Nach Zusatz von 100 cm³ absolutem Alkohol wurde abgesaugt, das Feste auf der Nutsche noch mit etwas absolutem Alkohol ausgewaschen, dann mit wenigen cm³ Wasser angerührt und wieder abgesaugt. Das wäßrige Filtrat ließ, mit dem mehrfachen Volumen Alkohol versetzt, Natriumhyponitrit fallen. Der auf der Nutsche bleibende Rückstand wurde, wie unter J angegeben, als Dihydro-tetraphenyl-triazin und Triphenyl-triazin identifiziert.

Zur Isolierung des 2,5-Diphenyl-1,3,4-triazols wird ein in der gleichen Weise angesetzter Versuch folgendermaßen aufgearbeitet:

Nach der Absorption des Stickoxyds wird das Umsetzungsgemisch mit 150 cm³ Aether und 150 cm³ Wasser in einem Scheidetrichter kräftig geschüttelt. Der wäßrige Auszug wird abgetrennt und die ätherische Schicht dann noch 4 bis 6 mal mit sehr verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Die vereinigten alkalischen Auszüge werden durch Kochen von etwas gelöstem Aether befreit, mit Tierkohle aufgekocht, filtriert und abgekühlt. Durch Säurezusatz oder durch Einleiten von CO_2 fällt ein weißer Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert den Smp. 188° zeigt. Der Körper hat alle Eigenschaften des unter E 2 dargestellten 2,5-Diphenyl-1,3,4-triazols. Ausbeute ~ 3 g.

L. Einwirkung von Kohlendioxyd auf das Reaktionsprodukt aus Natrium und ätherischem Benzonitril.

100 g Benzonitril, 500 cm³ Aether und 10 g Natrium (in Draht- oder Pulverform) bleiben 3 Tage unter Wasserstoff stehen. Zu Beginn wird der (2 l-) Kolben gekühlt; zur Beschleunigung der Umsetzung wird er öfters mehrere Stunden lang bei gleichzeitiger Wasserkühlung mechanisch geschüttelt.

Nachdem etwa alles Natrium-Metall verbraucht ist, wird, ebenfalls wieder unter Wasserkühlung und Schütteln, zwei Stunden lang Kohlendioxyd eingeleitet, wobei dieses Gas hauptsächlich in der ersten halben Stunde lebhaft absorbiert wird.

Der Kolbeninhalt erscheint gelbrot und wird nun mit ∼ 300 cm³ Wasser in einem geräumigen Scheidetrichter geschüttelt. Dieser erste wäßrige Auszug enthält große Mengen Cyannatrium und entwickelt beim Ansäuern Blausäure, ohne daß eine deutliche Fällung eintritt. Die ätherische Lösung, aus der sich große Mengen der beiden schon genannten Triazine abgeschieden haben, wird im Scheidetrichter noch 8 bis 10 mal mit je 100—150 cm³ Wasser, dem einige cm³ Natronlauge zugesetzt werden, ausgezogen. Die vereinigten Auszüge werden filtriert, das Filtrat zur Entfernung des gelösten Aethers einige Minuten auf 50 bis 60° erwärmt und nach dem Abkühlen mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Es fällt ein voluminöser, sich aber bald zusammenballender Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf einem Tonteller abgepreßt wird. Gewicht ∼ 20 g.

Diese Säure — der Körper löst sich auch in Alkalicarbonat — wird in kalter verdünnter Natronlauge wieder gelöst, die Lösung filtriert und nochmals mit Salzsäure gefällt. Die wieder abgesaugte, ausgewaschene und getrocknete, noch amorphe Substanz wird mit kaltem Methylalkohol so lange unter ständigem Rühren versetzt, bis auch der dabei zuerst entstehende krystalline Niederschlag, offenbar eine Methylalkoholadditionsverbindung, sich wieder gelöst hat. Dann wird filtriert; aus dem Filtrat fällt durch vorsichtigen Wasser-

zusatz ein Krystallpulver, das abgesaugt und im Schwefelsäureexsikkator getrocknet wird.

Analyse der exsikkatortrockenen Substanz:
0,2539; 0,2733 g Subst. gaben 0,7039; 0,7571 g CO_2 und 0,1235; 0,1357 g H_2O.
0,2424; 0,2594 g Subst. gaben 19,1 cm^3 N_2 v. 22° und 750 mm; 20,4 cm^3 N_2 v. 22° und 754 mm.

Gefunden:	Berechnet für $C_{28}H_{21}O_2N_3 \cdot CH_3OH$:
C 75,6; 75,6	75,2
H 5,4; 5,5	5,4
N 9,0; 9,0	9,1

Der Körper schmilzt bei 140—144° unter Zersetzung.

2 bis 3 g der Säure werden in Alkohol gelöst und mit alkoholischem Silbernitrat versetzt. Nach einigen Minuten fällt ein krystalliner weißer Niederschlag des Silbersalzes, der abfiltriert, mit Alkohol gut ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet wird.

Das Salz zersetzt sich bei mehrwöchigem Stehen unter Braunfärbung.

0,2334; 0,1819; 0,0979 g Silbersalz hinterlassen beim Glühen 0,0462; 0,0363; 0,0198 g Ag.

Daraus ergibt sich das Aequivalentgewicht der Säure zu 438,1; 434,7; 425,5; im Mittel also zu 432,8. Für $C_{28}H_{21}O_2N_3$ berechnet sich 431.

Beim Kochen alkoholischer oder acetonischer Lösungen der Säure scheidet sich unter Entwicklung von CO_2 ein Körper ab, der aus Alkohol oder Benzol umkrystallisiert werden kann und dabei als eine aus dünnen langen Nadeln bestehende voluminöse Masse erhalten wird. Smp. 181°.

Auch bei einstündigem Erhitzen alkalischer Lösungen der Säure bildet sich dieser Körper unter gleichzeitigem Entstehen von Alkalicarbonat.

0,2860; 0,2723 g Subst. gaben 0,8878; 0,8396 g CO_2 und 0,1432 0,1380 g H_2O.
0,3053; 0,2665 g Subst. gaben 28,3; 24,9 cm^3 N_2 von 17° und 747 mm.

Molekulargew.-Best. in siedendem Aceton:

g Subst.	g Aceton	△
0,3937	31,09	0,065
0,3860	31,13	0,055
0,4149	30,44	0,064

Gefunden:	Berechnet für $C_{27}H_{21}N_3$
C 84,7; 84,1	83,7
H 5,6; 5,7	5,5
N 10,7; 10,8	10,8
Mol.-Gew. 351; 406; 383	387
Mittel 380	

Zersetzung des Bariumsalzes der Säure:

Eine genau abgewogene Menge der Säure (zwischen 0,5 und 1 g) wird in 200—300 cm³ Wasser, das ∼ 10 cm³ $\frac{n}{2}$ Barytwasser enthält, in absolut CO_2-freier Atmosphäre gelöst und eine Stunde lang gekocht. Dabei scheidet sich der oben beschriebene Körper $C_{27}H_{21}N_3$ und soviel Bariumcarbonat ab wie dem aus der Säure freigewordenen CO_2 entspricht. Nach dem Erkalten wird die noch überschüssiges Bariumhydroxyd enthaltende Flüssigkeit mit Phenolphtalein und dann vorsichtig mit verdünnter Essigsäure bis zum annähernden Verschwinden der Rosa-färbung versetzt. Nun wird schnell filtriert und der Filterrückstand einige Male mit Wasser ausgewaschen. Dann löst man das Bariumcarbonat mit Salzsäure vom Filter und bestimmt das Barium im Filtrat als $BaSO_4$.

1 $BaSO_4$ entspricht → 1 $BaCO_3$ = 1 CO_2.

0,7434; 0,8363 g Säure gaben 0,3743; 0,4406 g $BaSO_4$, entspr. 0,0705; 0,0830 g CO_2.

Also würden 44 g (d. h. 1 Mol) CO_2 von 463 bzw. 443 g (berechnet für $C_{28}H_{21}O_2N_3 . CH_3OH$: 463 g) der Säure abgespalten; d. h. ein Aequivalentgewicht der Säure gibt 1 Mol CO_2 ab.

Beim Erwärmen von ∼ 5 g des Körpers $C_{27}H_{21}N_3$ (Smp. 181°) mit 200 cm³ konzentrierter Schwefelsäure bildet sich auf

letzterer eine ölige Haut.[21]) Gießt man die Flüssigkeit in Wasser ein, so bleibt die Haut an dessen Oberfläche und kann nach dem Abkühlen als zähes braunes Harz abgenommen werden. In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es unlöslich; deshalb wurde es ungereinigt analysiert.

0,0839 g des Harzes gaben 0,2218 g CO_2, 0,0401 g H_2O, d. h. C = 72,1%, H = 5,4%.

0,0485 g Sbst.: nur wenige (2 bis 3) Zehntel cm^3 N_2.

Die schwefelsaure Lösung wird mit Natronlauge bis zur annähernden Neutralität versetzt; es fällt ein voluminöser weißer Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisiert. Der Körper löst sich in Alkalien, nicht in Alkalicarbonaten; Säuren, auch Kohlensäure, fällen ihn aus dieser Lösung wieder aus. Smp. 190°; mit dem 2,5-Diphenyl-1,3,4-triazol gibt er keine Schmelzpunkterniedrigung.

Nach 1½-stündigem Erhitzen im Xylolbad auf 125—130° gaben 3,4199 g des im Schwefelsäure-Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Körpers noch 0,2617 g Wasser ab.

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3 \cdot H_2O$:
% H_2O : 7,65	7,53.

Mol.-Gew.-Best. des entwässerten Körpers in sied. $CHCl_3$: 0,2042 g in 34,66 g $CHCl_3$: $\triangle$ = 0,106.
Mol.-Gew. gef. : 214; ber. für $C_{14}H_{11}N_3$: 221.

Analyse des wasserfreien Körpers:

0,1810; 0,1928 g Subst. : 0,5091; 0,5412 g CO_2 und 0,0882; 0,0865 g H_2O.
0,2373 g Subst. : 36,5 cm^3 N_2 von 18°, 758 mm.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3$:
C 76,7; 76,5	76,0
H 5,4; 5,0	5,0
N 18,0	19,0

[21]) In kalter konz. H_2SO_4 löst sich der Körper mit dichromatähnlicher Farbe, ohne daß eine solche Haut entsteht; beim Eingießen in Wasser und Neutralisieren mit NaOH gelangt man auch hier zum 2,5-Diphenyl-1,3,4-triazol.

III. Natrium und Tolunitrile.

A. Einwirkung von Natrium auf o-Tolunitril.

In einem Reagensglas wurden ~ 5 cm³ o-Tolunitril mit ~ 0,1 g Natrium eingeschmolzen. Das am Boden liegende Metall bedeckte sich im Verlaufe einiger Stunden mit einem dunkelgrünen Ueberzug, der sich in dem Nitril nicht löste.

Läßt man in einem zugeschmolzenen Reagensglas etwas Natrium mit 1 cm³ o-Tolunitril + 5 cm³ Aether reagieren, so zeigt sich anfänglich dieselbe Erscheinung. Nach mehreren Tagen färbt sich die Lösung jedoch tief rotbraun; beim Oeffnen des Gläschens schlägt die Farbe in schmutzig dunkelbraun um.

B. Darstellung von p-Tolunitril.

Die Kaliumcuprocyanidlösung wird, wie unter II A beschrieben, hergestellt.

Die p-Toluoldiazoniumlösung bereitet man in folgender Weise:

400 g p-Toluidin werden in einem 5-l-Kolben mit 1¼ Liter siedenden Wassers übergossen, wodurch das Amin schmilzt. Dazu gibt man 1 Liter rauchende Salzsäure und kühlt unter Schütteln oder Umrühren ab. Die Diazotierung mit einer Lösung von 320 g Natriumnitrit in 640 cm³ Wasser und die übrigen Manipulationen werden, wie unter II A geschildert, vorgenommen.

Ausbeute: 260 g p-Tolunitril = 60% der Theorie.

C. Einwirkung von Natrium auf ätherische p-Tolunitrillösung; Stickoxydabsorption des Umsetzungsproduktes.

Zu 100 g p-Tolunitril in 800 cm³ Aether, die sich in einem 2-l-Kolben befinden, gibt man 15 g Natriumdraht von 0,5 mm Durchmesser und setzt das Ganze unter Wasserstoffdruck. Nach wenigen Minuten macht sich eine starke Wärmeentwicklung geltend, so daß man kühlen muß. Die Flüssigkeit färbt sich bald tief braunrot, und es scheidet sich ein ebenso gefärbter

Niederschlag ab. Während zweier Tage wird der Kolben öfters unter Kühlung geschüttelt, dann wird der Wasserstoff durch Stickoxyd verdrängt. Beim Schütteln (unter gleichzeitigem Kühlen) wird das Gas begierig absorbiert; die Absorption ist nach zwei Stunden beendet, und der Kolbeninhalt erscheint hellgelb gefärbt. Durch mehrfaches Ausziehen des Reaktionsgemisches mit verdünnter Natronlauge gelangt man, genau wie es bei der Darstellung des 2,5-Diphenyl-1,3,4-triazols angegeben ist, zu einem Körper, der nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 248° und alle anderen Eigenschaften des 2,5-Di-p-tolyl-1,3,4-triazols zeigt.

Den geschilderten Versuch kann man, wie oben bei Benzonitril angegeben, auch so gestalten, daß man Natriumhyponitrit erhält.

Tolyltriazine entstehen bei dieser Reaktion nicht, Cyannatrium hingegen ist im ersten wäßrigen Auszug des Reaktionsproduktes in großer Menge vorhanden.

D. Einwirkung von Kohlendioxyd auf das Umsetzungsprodukt von Natrium und ätherischer p-Tolunitrillösung.

Man verfährt zuerst genau wie unter III C angegeben und wendet dann anstatt Stickoxyd Kohlendioxyd an. Völlige Aufhellung des Reaktionsproduktes tritt nicht ein; auch scheint das Kohlendioxyd nicht so lebhaft absorbiert zu werden.

Schüttelt man das Reaktionsgemisch mit Wasser aus, so erhält man eine alkalische Lösung, die sich nach kurzer Zeit trübt und allmählich einen gelben Körper ausscheidet, der, aus Methylalkohol umkrystallisiert, leuchtend gelbe Blättchen bildet und den Schmelzpunkt 122—123° zeigt.

Säuert man den noch unzersetzten alkalisch-wäßrigen Auszug des Reaktionsproduktes an, so fällt ein halbfester Körper, der sich in Alkalien zum Teil wieder löst. Völlige Lösung erreicht man mit überschüssiger Salzsäure; jedoch trübt sich die salzsaure Lösung bald und scheidet eine farblose Substanz ab. Die letztere erhält man auch, wenn man die Lösung des oben genannten gelben Körpers in Salzsäure stehen läßt, oder,

besser noch, zum Sieden erhitzt, sowie beim Kochen wäßrig-methylalkoholischer Lösungen des gelben Körpers. Die zersetzte salzsaure Lösung enthält dann Ammoniumchlorid; die wäßrig-alkoholische Lösung reagiert durch freies Ammoniak alkalisch. Der ausgefallene farblose Körper krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt 103—105°.

Analyse des **gelben** Körpers (Smp. 122°) : 0,2076; 0,2323 g Subst. : 0,6337; 0,7066 g CO_2 und 0,1137; 0,1302 g H_2O.
0,2073 g Subst.: 20,6 cm³ N_2 von 10° und 749 mm.

Molekular-Gew.-Best. in siedendem Aceton:

g Subst.	g Aceton	△
0,3917	25,40	0,108
0,3987	25,40	0,116

Gefunden:	Ber. f. $C_{16}H_{14}N_2$:	Ber. f. $C_{17}H_{14}N_2$[22]):
C 83,3; 83,0	82,1	83,0
H 6,1; 6,3	6,0	5,7
N 11,8	11,9	11,3
Mol.-Gew. 257; 244	234	246

Analyse des **farblosen** Körpers (Smp. 103—105°): 0,2140; 0,2182 g Subst.: 0,6450; 0,6573 g CO_2 und 0,1102; 0,1121 g H_2O.
0,2085; 0,2192 g Subst.: 10,4; 10,9 cm³ N_2 von 10° und 749 mm.

Molekular-Gew.-Best. in siedendem Aceton:

g Subst.	g Aceton	△
0,2917	26,68	0,085
0,3782	25,16	0,116

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{13}ON$:
C 82,2; 82,2	81,7
H 5,8; 5,8	5,5
N 5,9; 5,9	6,0
Mol.-Gew. 232; 233	235.

[22]) vergl. J. pr. (II) 54,125; und theoretischer Teil dieser Arbeit S. 20.

Lebenslauf.

Am 6. Januar 1901 wurde ich, Robert Udo Werner, in Schmalkalden (Kreis Herrschaft Schmalkalden, Provinz Hessen-Nassau) als Sohn des Fabrikbesitzers Gustav Werner und seiner — im Jahre 1924 verstorbenen — Ehefrau Frieda geb. Iffert geboren. Ich bin evangelisch und preußischer Staatsangehöriger. Von 1907 bis 1911 besuchte ich die Bürgerschule, sodann die Kgl. bzw. Staatl. Preußische Oberrealschule zu Schmalkalden, die ich Ostern 1920 mit dem Reifezeugnis verließ.

Vom Sommersemester 1920 bis zum Wintersemester 1925/26 war ich als Studierender der Chemie an der Universität Halle immatrikuliert. Am 18. Juli 1922 bestand ich die erste, am 12. Juni 1923 die zweite Verbandsprüfung. Darauf begann ich die Doktorarbeit, die ich im Sommersemester 1926 beendete.

Vom Wintersemester 1922/23 bis zum Sommersemester 1925 war ich Vorlesungsassistent des Herrn Prof. Dr. Weitz am Chemischen Institut der Universität Halle.

Während meines Studiums besuchte ich Vorlesungen und Uebungen der Herren Professoren: Eberhard, Erdmann †, Menzer, Mie, K. Schmidt, Tubandt, Vorländer, Walther, Weitz, von Wolff, Ziehen. Ihnen allen bin ich zu großem Dank verpflichtet.